

No title available

Publication number: JP49087819
Publication date: 1974-08-22
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: *D01F6/76; D01F6/58; (IPC1-7): D01F7/00*
- European:
Application number: JP19730003148 19721229
Priority number(s): JP19730003148 19721229

Report a data error here

Abstract not available for JP49087819

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(2,000円)

特 許 願

昭和 47 年 12 月 27 日

特許庁長官

三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

メラミン樹脂系繊維の乾式反応紡糸法

2. 発明者

岡山県倉敷市安江 550-1

三宅 幸夫

(ほか1名)

3. 特許出願人

倉敷市西津1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 仙石 豊

4. 代理人

大阪市北区梅田8番地 新阪ビル

株式会社 クラレ 内

電話大阪 06 (346) 1351 (代表)

(6747) カワシマ 多 堅

(東京連絡先)

株式会社 クラレ 東京支社 技術部

電話東京 03 (272) 0311 (代表)

明 細 書

1. 発明の名称

メラミン樹脂系繊維の乾式反応紡糸法

2. 特許請求の範囲

メラミン-アルデヒド初期縮合物の濃度が20~85%よりなる溶液を170~280℃に保つた雰囲気中に押し出して、溶剤の蒸発と硬化反応を同時に行うことを特徴とする難燃かつ不融性のメラミン樹脂系繊維の乾式反応紡糸法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なメラミン樹脂系繊維の製造法に関し、詳しくはメラミン-アルデヒド初期縮合物の溶液を紡糸原液とし、これを高温雰囲気中に押し出して乾式反応紡糸を行い難燃かつ不融性のメラミン樹脂系繊維を製造する方法に関する。

近年繊維に対しては衣類・寝具・カーテン・敷物・掛布など一般的な用途の繊維においても、防火・防災の見地から火源に接して燃えないことあるいは容易に燃えないことが強く要求されるばかりでなく、更に万一燃焼しても煙と有毒ガスの発

生量が少いこと、熱不融性であることも要求されるようになってきた。

かかる防火・防災の見地から現在知られている繊維をみると、無機繊維・炭素繊維・フェノール樹脂繊維など特殊な繊維を除けば、一般的に用いられているいわゆる汎用繊維は殆どが燃焼しやすく、燃えにくいいわゆる難燃性繊維でも多量の煙や有毒ガスを発生しやすいか、又は熱溶解性もしくは収縮性であり、従つて防火・防災の要求を満足し得ない。無機繊維・炭素繊維は防火・防災上からは好ましい繊維であるが、強度が小さいか又は可とう性が乏しいため紡績・紡織しにくい、熱伝導性が高い、吸湿性が乏しい、感触が悪い、染色性が乏しいなど、一般的な用途の繊維に要求される性能を欠如しているために一般的な用途には殆ど用いられていない。フェノール樹脂繊維は最近その難燃性により注目されつつあるが、強度が不十分のため紡績・紡織がむづかしい、黄褐色に着色している、漂白しても光による再着色が容易に生ずる。染色性が乏しいなどの欠点を有してい

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-87819

④公開日 昭49.(1974)8.22

②特願昭 48-3148

②出願日 昭47.(1972)12.19

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6845 47

42 D1



る。このような欠点は一般的な用途の繊維としては重大で汎用難燃繊維としてはいまだ不十分である。

本発明者らは、難燃かつ不融性の繊維を得るべく種々検討の結果、従来繊維としては全く用いられていなかったメラミン樹脂から難燃かつ不融性でしかも強度・染色性等の性能がすぐれた繊維を製造することに成功し、すでに出版した。本発明者らはメラミン樹脂系繊維の製造法に関し、さらに検討を行つた結果、本発明に示す新規なメラミン樹脂系繊維の製造方法を完成した。

すなわち本発明は、メラミン-アルデヒド初期縮合物の濃度が20~85%よりなる溶液を170~280℃に保つた雰囲気中に押し出して、溶剤の蒸発と硬化反応を同時に行うことを特徴とする難燃かつ不融性のメラミン樹脂系繊維の乾式紡糸法である。

本発明で用いるメラミン-アルデヒド初期縮合物は常法に従い、メラミンとアルデヒドとの反応によつて得ることができる。

てにて反応させることによつて得られる。しかしこの反応に当つてpHは必ずしも8~9に制限されるものではなく、中性又は弱酸性でも行うことができる。又反応温度も75~85℃に制限されるものではなく75℃以下も採用しうる。メラミン1モルはホルムアルデヒドの最高6モルとの反応が可能であり、ホルムアルデヒド6モルが結合したときのメチロール化度は6である。メラミン樹脂系繊維はメチロール化度が1.5~6.0のN-メチロールメラミンから得られるが難燃性や繊維の機械的性能から2.0~6.0が望ましい。反応によつて生成したN-メチロールメラミンは濃縮・冷却・沈澱剤の添加、乾燥等の操作により粉末状とした後、N-メチロールメラミンの溶剤である水に溶解して所要の濃度20~85%の水溶液とするか、あるいは反応後の水溶液をそのまま、もしくは濃縮又は稀釈して所要の濃度の水溶液としたものを用いることができる。又N-メチロールメラミンとしては市販の粉末もしくは水溶液でメチロール化度が2.0~6.0のものも使用できる。

本発明で用いられるメラミン化合物はメラミン又はそのアルキル化誘導体等であり、アルデヒド類はホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、メチラール、ジオキソランとその誘導体、トリオキサン、テトラオキサン等が工業的に最も望ましいが、他の脂肪族アルデヒド、ベンツアルデヒドの如き芳香族アルデヒド及びこれらの置換アルデヒド化合物を併用することもできる。

メラミン-アルデヒド初期縮合物はN-メチロールメラミンの如きN-アルキロールメラミンの他に、さらにこれが数分子メチレン結合したものも含み、これらを併せてメラミン-アルデヒド初期縮合物とする。

以下にメラミンとホルムアルデヒドの反応によりN-メチロールメラミンを生成せしめる場合について説明するが、他のメラミン、アルデヒド化合物の反応も同様に行うことのできることは勿論である。メラミンとホルムアルデヒドを反応容器に仕込み、カ性ソーダ、炭酸ナトリウム、重曹その他のアルカリ類でpHを8~9とし、温度75~85

粉末の場合は水に溶解して所要濃度の水溶液とし、又水溶液のものは濃縮もしくは稀釈して所要濃度としたものを用いることができる。

N-メチロールメラミンの溶剤としては前述した水その他、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、フェノール類などの各種溶剤を単独で又は2種以上混合して用いることもできる。

メラミン-アルデヒド初期縮合物溶液中のメラミン-アルデヒド初期縮合物の濃度は20~85%が必要であり、溶液の曳糸性および安定性などにより20~85%の範囲内で選択される。曳糸性は溶剤の種類、溶液のpH、保持温度、加えられる添加物の種類や濃度によつても左右されるが、概して粘度と対応し、B型回転粘度計で測定した粘度が40~3600ポイズのときに曳糸性を示す。メラミン-アルデヒド初期縮合物の濃度が20%以下では粘度40ポイズが得られにくく、曳糸性が乏しいために安定な紡糸が不可能であり、85%以上では粘度が3600ポイズを越えやすく、又

溶液の調製が困難である。

メラミン-アルデヒド初期縮合物溶液は必要に応じて各種の添加剤が混合され、又はそのままで紡糸原液として用いられる。添加剤とは難燃剤、つや消し剤、顔料、樹脂などである。難燃剤としては各種の無機難燃剤、有機系難燃剤、反応型難燃剤が用いられる。無機難燃剤とは例えばリン酸アンモン、臭化アンモンなどのアンモニウム塩、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの塩化物、その他けい酸ナトリウム、ほう酸、みょうばん、アンチモン、スズ等の酸化物、含水酸化物などである。有機難燃剤とは例えば、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、塩素化パラフィン、塩素化ポリフェニルなどである。又反応型難燃剤とは例えばオキシ塩化リン、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド(略称 THPC)、トリス(アジリジニル)ホスフィンオキサイド(略称 APO)などである。樹脂としてはメラミン-アルデヒド縮合物以外の各種熱硬

化性樹脂、および各種熱可塑性樹脂を混合して用いることもできる。添加剤は繊維性能の要求に応じて選択され1種又は2種以上混合されて用いられる。

メラミン-アルデヒド初期縮合物の溶液に混合される添加剤の混合率は4.0重量% (対初期縮合物+添加剤)以下であることが必要である。添加剤の混合率が4.0%以上ではメラミン樹脂本来の性質によつてもたらされる繊維性能がそこなわれ強度・伸度など機械的性能が低下したり、又添加剤によつては難燃性が低下するので好ましくない。更に添加剤の混合率は3.0%以下であることが望ましい。

このようにして調製された紡糸原液は温度40℃以下に保たれることが望ましい。何となればこのような溶液は40℃以上に保たれた場合にはメラミン-アルデヒド初期縮合物が反応してメチレン結合などによる架橋高分子化が多く起り、原液がゲル化したり、曳糸性が低下しやすい。紡糸原液は常法に従い糸過、脱泡の操作が施される。

紡糸原液は紡糸に必要な曳糸性を示すことが必要である。溶液の曳糸性はN-メチロールメラミンのメチロール化度及び濃度、添加剤の種類と混合率、溶剤、溶液のpH、保持温度及び時間などによつて左右されるが、概して粘度と対応し、B型回転粘度計で測定した粘度が40~3600ポイズの時に曳糸性を示すので、このような粘度を示す紡糸原液が紡糸に供される。原液の粘度は200~2500ポイズであることが好ましく、800~1500ポイズが特に好ましい。

本発明の紡糸法は乾式反応紡糸というべき新規な紡糸法である。即ち、熱硬化性のメラミン-アルデヒド初期縮合物の溶液を高温雰囲気中に押し出すもので、乾式紡糸法に類似しているが、単に溶剤の蒸発によつて繊維状に乾燥させるばかりではなく、低分子状のメラミン-アルデヒド初期縮合物の硬化反応を起して、主としてメチレン結合からなる架橋網状化メラミン樹脂繊維とするものである。メラミン-アルデヒド初期縮合物の溶液を単に溶剤の蒸発によつて繊維状に乾燥するのみ

では低分子状のままのメラミン-アルデヒド初期縮合物の繊維状固体が得られるばかりで強度は極めて小さく、かつ可とう性が非常に乏しいため充分な撚取は不可能であつた。乾式紡糸と硬化反応とを同時に行う本発明の紡糸法は乾式反応紡糸というべきものである。

メラミン-アルデヒド初期縮合物は硬化反応によつて架橋しつつ高分子化し、網状組織を形成し、無色透明で難燃性・不融性のメラミン樹脂となるもので、いわゆる熱硬化性樹脂として知られており、成型材料・接着剤・塗料・紙および繊維の仕上げ加工剤として広く用いられているものである。しかしながらこのようなメラミン樹脂を主体とする繊維状物は従来製造され得なかつた。これは熱硬化性のメラミン-アルデヒド初期縮合物を繊維状に成形するいわゆる紡糸法がなかつたからである。

従来繊維は溶融ポリマーを押し出して繊維状に冷却固化して撚取る、いわゆる溶融紡糸法、ポリマー又はポリマー誘導体の溶液を凝固浴を用いて

原因もしくは再生により繊維状に成形するいわゆる
 湿式紡糸法、又はポリマー溶液を押し出し溶剤
 を蒸発せしめてポリマーを繊維状に乾燥固化する、
 いわゆる乾式紡糸法のいずれかによつて紡糸し、
 製造されてきた。一方熱硬化性樹脂としてフェノ
 ール樹脂繊維等の製造法は特公昭 41-15727、同
 47-6596、Textile Research Journal 28 巻 473 頁等
 に示されているが、これらの方法はフェノール樹
 脂の先駆体であるノボラックが熱可塑性であるた
 め通常の溶融紡糸をしており、繊維の形成の後に
 硬化反応処理を行う方法である。フェノール樹脂
 繊維等は他に乾式紡糸や湿式紡糸も可能であるが、
 これらの方法でも反応と同時に硬化反応を行うも
 のではなく、通常の乾式紡糸や湿式紡糸で繊維形
 成の後に別に硬化反応処理を行なっている。また
 溶融紡糸の際同時に硬化反応ができることの説明
 もあるが、融点以上の温度では融液の硬化反応が
 起り短時間で紡糸不能となる。本発明で用いるメ
 ラミン-アルデヒド初期縮合物も同様温度 150℃
 以上で溶融流動を示すが、同時に 150℃以上では

体に乾燥せしめるのみでは、得られる繊維状物は
 水に溶解し、水膨潤度は無限大を示す。本発明の
 乾式反応紡糸では溶剤の蒸発のみならず、硬化反
 応が起るので得られる繊維は水に不溶性となつて、
 水膨潤度は有限の値を示すようになり、更に紡糸
 の際の硬化が強化されるに伴つて水膨潤度は減少
 してゆき、その極限値は 1.0 である。本発明の方
 法では得られる繊維の水膨潤度が 2.0 以下となる
 まで硬化反応を行うことを必要とする。水膨潤度
 が 2.0 以上では得られる繊維は硬化が不十分なた
 め抗張力が小さく、かつ可とう性が乏しいため充
 分な撹取が行われ得ない。

紡糸原液は孔径が 0.05 ~ 1.0 mm の細孔を通じて
 高温雰囲気中に押し出され、乾式反応紡糸されて
 水膨潤度が 2.0 以下の繊維として撹取られる。原
 液が押し出される雰囲気温度は 170 ~ 280℃が
 必要である。通常のメラミン-アルデヒド初期縮
 合物の成型においては一般に温度 140 ~ 170℃が
 採用されているが、メラミン-アルデヒド初期縮
 合物の溶液から乾式反応紡糸によつて繊維を得る

特開 昭 49-87819 (4)

硬化反応が急速に起り、極めて短時間に硬化ある
 いはゲル化してしまうので溶融紡糸によつて繊維
 を製造することは實際上不可能である。本発明者
 らはこれら公知の紡糸方法ではメラミン-アルデ
 ヒド初期縮合物よりの繊維を製造することができ
 ないことを認め、前述の如き紡糸原液を乾式紡糸
 すると同時にメラミン-アルデヒド初期縮合物の
 硬化反応を行わしめるという全く新規な紡糸方法
 を採用することにより、始めてメラミン-アルデ
 ヒド初期縮合物から繊維を製造し得ることを見
 出したものである。

本発明において硬化反応の程度を示すものは次
 式で計算される水膨潤度である。

$$\text{水膨潤度} = \frac{W}{W_0}$$

W は 20℃の水に 16 時間浸漬後遠心脱水機により
 3600 回転/分で 5 分脱水後の含水重量

W₀ は乾燥重量

即ちメラミン-アルデヒド初期縮合物の溶液を
 単に溶剤の蒸発によつて低分子状のまま繊維状固

には、短時間に溶剤の蒸発と硬化反応を行わしめ
 るため 170℃以上の温度が必要である。雰囲気温
 度が 280℃以上ではメラミン樹脂の劣化が起り好
 ましくない。

本発明の方法によつて得られるメラミン樹脂系
 繊維は第 1 にすぐれた難燃性を示す。即ち火源に
 接したとき発炎することがなく、僅かに着火して
 おだやかに消滅してゆくのみであり、火源を遠ざ
 けると瞬時にして消え、全く残じんを示さない。
 第 2 に着火したときに発生する煙の量が少い。第
 3 に熱不融性でありかつ熱によつて殆ど収縮を示
 さない。これらの特徴によつて示される如く本発
 明により得られるメラミン樹脂系繊維は防火・防
 災上極めて好ましい繊維である。

更に本発明の方法によつて製造されるメラミン
 樹脂系繊維は一般的な用途の繊維に要求される性
 能を充分備えている。即ち 1.6 ~ 3.0 g/4 程度の
 強度を示し、かつ充分な可とう性を有するので、
 紡績・紡織が容易に行われ、風合もよい。本質的
 に透明性と光沢が優れている。染色性が極めて良

好で特に酸性染料では98℃の染色でも殆ど100%の吸じん率を示す。発色性が良好である。染色繊維の耐光性が良好でJIS-L0843-71に準じた耐光堅ろう度は4~6級を示す。吸湿性は20℃、65%RHで4~11%とすぐれておりセルロース繊維なみである。低い熱伝導性を有する。化学的には高濃度、かつ高温度の酸を除けば充分な抵抗性を有している。洗濯やドライクリーニングによる性能の低下が少い等の性能を有している。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例1

ホルムアルデヒド濃度が37%のホルマリン973g(ホルムアルデヒド12モル)にメラミン189g(メラミン1.5モル)を加えて85℃で15分間攪拌しつつ反応せしめた後、60℃で3時間攪拌しつつ減圧濃縮し、N-メチロールメラミンを主とする初期縮合物の水溶液920gを得た。N-メチロールメラミンのメチロール化度は5.9で、N-メチロールメラミン濃度は49%であつた。この溶液を25℃に保ち、虫糸性が現れ、B

における吸湿率は8.6%で衣料用としても充分な吸湿性を示した。一方耐水性が良好で120℃水中の収縮は事実上認められなかつた。耐薬品性は有機薬品及びアルカリによつて事実上侵されることがなく、酸に対しても濃厚かつ高温の酸を除けば安定であつた。

実施例2

ホルムアルデヒド濃度37%のホルマリン730g(ホルムアルデヒド9モル)にメラミン189g(メラミン1.5モル)を加え、75℃で15分間攪拌しつつ反応せしめた。しかる後60℃で2時間減圧濃縮し、N-メチロールメラミンを主とする初期縮合物の水溶液835gを得た。このときのN-メチロールメラミンのメチロール化度は5.8で、従つてN-メチロールメラミンの濃度は54%であつた。この溶液を40℃で保持し12時間経過してB型回転粘度計で測定した粘度が540ポイズとなつたときに溶液の一部をとり出し、直径0.3mmの細孔を通じて温度が240℃の空气中に押し出して乾式反応紡糸を行い、12mm/分の速度

特開 昭49-87819 (5)

型回転粘度計で測定した粘度が260ポイズのときに、直径が0.2mmの細孔を通じて温度250℃のH₂ガス中に押し出し、乾燥と熱硬化を行わしめ、15mm/分の速度で捲取り、繊維12drで水膨潤度1.28の繊維を得た。

この繊維はメラミン-ホルムアルデヒド系樹脂のみからなり、無色透明であつた。強度は2.8g/d伸度は14%であつた。この繊維は火源を近づけても発炎することがなく、着火によりおだやかに消耗してゆくのみで、火源を遠ざけると瞬時にして消え、残じんを全く示さなかつた。この繊維は加熱によつて溶解することがなく、強い加熱でおだやかに分解するのみであつた。

又、熱による収縮は極めて小さく、空气中230℃における収縮率は僅か3%であつた。この繊維はすぐれた染色性を示し、特に酸性染料では温度98℃の染色で100%の吸じん率を示し、発色性も良好であつた。又、この染色繊維は耐光性が優れ、JIS-L0843-71に準じて測定した染色繊維の耐光堅ろう度は5級であつた。20℃、65%RH

で捲取つた。得られた繊維は繊維13dr、水膨潤度1.20で強度2.6g/d、伸度10%であつた。この繊維は実施例1の繊維と同様の難燃性と熱不融性を示し、又染色性もすぐれており酸性染料によつて鮮明に染色された。

実施例3

ホルムアルデヒド濃度37%のホルマリン486.5g(ホルムアルデヒド6モル)にカセイソーダを加えてpHを8.2に調整した後、メラミン252g(メラミン2モル)を添加して温度75℃で攪拌しつつ4時間反応せしめ、メチロール化度2.9のN-メチロールメラミンを58%含む水溶液を得た。この溶液を20℃に保持し、極めて良好な虫糸性を示すようになった。粘度が720ポイズの時に直径が0.25mmの細孔を通じて雰囲気温度が120~320℃の空气中に押し出して紡糸を行い、繊維が約14drの繊維を得た。各雰囲気温度で紡糸の結果得られた繊維の水膨潤度と強度・伸度の値を第1表に示した。

第 1 表

試 片	雰囲気温度 (°C)	水膨潤度	強 度 (g/d)	伸 度 (%)
3-1	125	221	07	5
3-2	170	146	20	12
3-3	235	120	21	13
3-4	280	113	21	13
3-5	325	108	13	10

雰囲気温度 170 ~ 280 °C で乾式反応紡糸した繊維が大きな強度と伸度を示し、可とう性も充分であつた。これに対して 125 °C では硬化が不充分なため強度・伸度が小さいばかりでなく、ガラス繊維に似て可とう性が乏しく、又温度 320 °C では可とう性は充分であつたが第 1 表にみられる如く良好な強度・伸度を示さなかつた。

雰囲気温度が 170 ~ 280 °C で乾式反応紡糸されたメラミン樹脂繊維は火源を近づけても全く発炎せず、すぐれた難燃性を示すとともに、火源を遠ざけると直ちに消え、自己消火性を示した。染色性は実施例 1 および 2 の繊維と同程度に極めて良

消え、残じんを全く示さなかつた。この繊維は熱溶解せず、強い加熱でおだやかに分解するのみであつた。又熱による収縮も極めて小さく、空气中 230 °C における収縮率は 2 % であつた。この繊維はすぐれた染色性を示し、特に酸性染料では 9.8 °C で染色で 100 % の吸じん率を示した。酸性染料染色繊維の耐光堅ろう度は JIS-L0843-71 による測定値で 6 級を示した。20 °C、65 % RH における吸湿率は 6.2 % で、木綿に近い吸湿性を示し、一方耐水性は 120 °C 水中での収縮が事実上認められないほど良好であり、このように吸湿性があつてしかも耐水性が良好なことも、このメラミン樹脂系繊維の特徴である。耐薬品性は高濃度、高温度の酸を除けば極めて安定であつた。

特許出願人 株式会社 クラレ
代 理 人 弁理士 本 多 堅

特開 昭49-87819 (6)

好であつた。これらの繊維は熱溶解することがなく熱収縮も空气中 230 °C で僅か 2 % と小さかつた。又すぐれた耐水性を示し、120 °C 熱水中でも事実上収縮を示さなかつた。

実施例 4

メチロール化度が 3.0 の粉末状 N-メチロールメラミン (住友化学工業株式会社製, Sumires Resin 607) を温度 60 °C で水に 1 時間攪拌溶解し、N-メチロールメラミン濃度が 70 % の水溶液を調製して、温度 25 °C に保持し、B 型回転粘度計で測定した粘度が 1800 ポイズとなつたときに、直径が 0.25 mm の細孔を通じて温度が 210 °C の空气中に押し出して乾式反応紡糸を行い、9 mm/分の速度で撚取りメラミン-ホルムアルデヒド系樹脂が 100 % のメラミン樹脂繊維を得た。この繊維は無色・透明で強度 16.5 g、水膨潤度 1.22 であつた。強度は 2.3 g/d、伸度は 11 % であつた。この繊維は火源を近づけても全く発炎することがなく、着火によりおだやかに消耗してゆくのみで、煙の発生も極めて少く、火源を遠ざけると瞬時に

5 添付書類の目録

(1) 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 委 任 状	1 通

6 前記以外の発明者

クラレ株式会社
岡山県倉敷市瀬津 1652
佐 藤 平 信 夫